# BEST AVAILABLE CO. PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

08-306693

(43)Date of publication of application: 22.11.1996

(51)Int.CI.

H01L 21/3205

G02F 1/1345

(21)Application number: 07-210560

-----

(22)Date of filing:

18.08.1995

(71)Applicant : IBM JAPAN LTD

(72)Inventor: TAKAYAMA SHINJI

(30)Priority

Priority number: 07 48896

Priority date: 08.03.1995

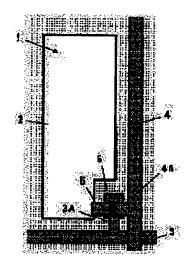
Priority country: JP

#### (54) WIRING MATERIAL AND FORMATION OF WIRING LAYER

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a very low-electric resistance wiring material, which has stability to high heat and has few defects, such as a hillock, by a method wherein when a material containing rare-earth metals is heat-treated to Al, the kinds of the rare-earth metals, the addition amount of the rare-earth metals and a heat treatment temperature are specified.

CONSTITUTION: An electrode wiring material for a liquid crystal display array is used for a gate conductor 3, a gate electrode 3A, a data line 4, a drain electrode 4A and a source electrode 5 and when a potential in the data line 4 becomes equal with that in a pixel electrode 2, which is connected with the data line 4 via the source element 5, a liquid crystal encapsulated in the upper part in the paper surface direction of the electrode 2 is orientated and the pixels of the liquid crystal are put in a state that they are displayed. For such the wiring material, a material obtainable by a method, wherein one rare—earth metal or more rare—earth metals selected



from among Y, La, Nd, Gd and Dy of the total amount of 0.1 to 3.0 atomic % is or are added to Al and thereafter, an intermetallic compound consisting of the Al and the rare-earth metal or the rare-earth metals is made to precipitate in a matrix by a heat treatment of 250 to 450° C, is used.

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

18.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration] [Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

#### (19)日本国特許庁(JP)

### (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

### 特開平8-306693

(43)公開日 平成8年(1996)11月22日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号 庁内整理番号 FΙ

技術表示箇所

H01L 21/3205

G02F 1/1345 H01L 21/88

G 0 2 F 1/1345

M

#### 審査請求 未請求 請求項の数20 OL (全 10 頁)

(21)出願番号

特顧平7-210560

(22)出顧日

平成7年(1995)8月18日

(31)優先権主張番号 特願平7-48896

(32)優先日

平7(1995)3月8日

(33)優先権主張国

日本(JP)

(71)出顧人 592073101

日本アイ・ビー・エム株式会社

東京都港区六本木3丁目2番12号

(72)発明者 高山 新司

神奈川県大和市下鶴間1623番地14 日本ア

イ・ピー・エム株式会社東京基礎研究所内

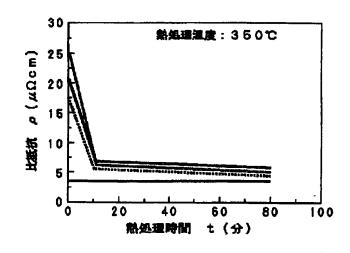
(74)代理人 弁理士 合田 潔 (外2名)

#### (54) 【発明の名称】 配線材料、配線層の形成方法

#### (57) 【要約】

【目的】電気抵抗が10μΩ・cm以下、好ましい実施 例では5μΩ・cm程度と極めて低く、高温においてヒ ロック・ピンホール等の欠陥が発生せず、陽極酸化膜の 耐電圧が高い配線材料を得ることを目的とする。

【構成】合計の添加量が0.1~3.0原子%である Y, La, Nd, Gd, Dyの中から選択されたいずれ か一つ以上の希土類元素が添加されたAlからなる配線 材料であって爾後の熱処理によってA1と上記希土類元 素の金属間化合物をマトリクス中に析出させた。また、 合計の添加量が 0.5~3.0原子% Pr, Sm, H o, Erの中から選択されたいずれか一つ以上の希土類 元素が添加されたA1からなる配線材料であって爾後の 熱処理によってAlと上記希土類元素の金属間化合物を マトリクス中に析出させた。熱処理の温度はいずれも2 50~450℃の範囲が望ましい。これらの配線材料を 陽極酸化することによって耐電圧が7MV/cm以上と 極めて高い絶縁膜を形成できる。



2

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】実質的にA1と希土類元素とからなり、上記希土類元素がY, La, Nd, Gd, Dy の中から選択されたいずれか一つ以上であり、その合計の添加量が $0.1\sim2.5$ 原子%である配線材料であって、 $250\sim450$ で熱処理を施したことを特徴とする配線材料。

【請求項2】実質的にA1と希土類元素からなり、上記希土類元素がY, La, Nd, Gd, Dyの中から選択されたいずれか一つ以上であり、その合計の添加量が0.  $1\sim2$ . 5原子%である配線材料であって、爾後の熱処理によってA1と上記希土類元素の金属間化合物をマトリクス中に析出させ、その電気抵抗を10 $\mu$  $\Omega$ ·cm以下に調製したことを特徴とする配線材料。

【請求項3】実質的にA1と希土類元素からなり、上記希土類元素がPr、Sm、Ho、Erの中から選択されたいずれか一つ以上であり、その合計の添加量が0.5~2.0原子%である配線材料であって、250~450℃で熱処理を施したことを特徴とする配線材料。

【請求項4】実質的にAIと希土類元素からなり、上記希土類元素がPr, Sm, Ho, Er の中から選択されたいずれか一つ以上であり、その合計の添加量が0.5  $\sim 2.0原子%$ である配線材料であって、爾後の熱処理によってAIと上記希土類元素の金属間化合物をマトリクス中に析出させ、その電気抵抗を $10\mu\Omega$ ・cm以下に調製したことを特徴とする配線材料。

【請求項5】実質的にA1と希土類元素とからなり、上記希土類元素がY,La,Nd,Gd,Dyの中から選択されたいずれか一つ以上であり、その合計の添加量が $2.5\sim3.0$ 原子%である配線材料であって、 $250\sim450$ で熱処理を施したことを特徴とする配線材料。

【請求項6】実質的にA1と希土類元素からなり、上記希土類元素がY, La, Nd, Gd, Dy, Ho, Er の中から選択されたいずれか一つ以上であり、その合計の添加量が $2.5\sim3.0$ 原子%である配線材料であって、爾後の熱処理によってA1と上記希土類元素の金属間化合物をマトリクス中に析出させ、その電気抵抗を $10\mu\Omega$ ・cm以下に調製したことを特徴とする配線材料。

【請求項7】実質的にA1と希土類元素からなり、上記希土類元素がSm、Pr、Ho, Erの中から選択されたいずれか一つ以上であり、その合計の添加量が2.0~3.0原子%である配線材料であって、250~450℃で熱処理を施したことを特徴とする配線材料。

【請求項8】実質的にA1と希土類元素からなり、上記希土類元素がPr, Sm, Ho, Erの中から選択されたいずれか一つ以上であり、その合計の添加量が2.0~3.0原子%である配線材料であって、爾後の熱処理によってA1と上記希土類元素の金属間化合物をマトリ

クス中に析出させ、その電気抵抗を $10\mu\Omega$ ・cm以下に調製したことを特徴とする配線材料。

【請求項9】実質的にA1と希土類元素からなり、上記希土類元素がY, La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er の中から選択されたいずれか一つ以上であり、その合計の添加量が0.  $1\sim3$ . 0原子%である配線材料の一部に陽極酸化を施した金属配線層であって、爾後の熱処理によってA1と上記希土類元素の金属間化合物をマトリクス中に析出させ、その電気抵抗を10  $\mu$  $\Omega$ ·c m以下に調製したことを特徴とする金属配線層。

【請求項10】上記陽極酸化を施すことによって形成された陽極酸化膜の厚さが100mm~400mmである、請求項5の金属配線層。

【請求項11】請求項1~請求項10のいずれかの配線 材料のうちの少なくとも一つを含む、液晶デイスプレー 装置。

【請求項12】金属配線層の形成方法であって、 実質的にA1と希土類元素からなり、上記希土類元素が Y, La, Nd, Gd, Dyの中から選択されたいずれ か一つ以上であり、その合計の添加量が0.1~2.5 原子%である配線材料であって、250~450℃で上 記薄膜を熱処理することを含む、金属配線層の形成方 法。

【請求項13】金属配線層の形成方法であって、 実質的にAlと希土類元素からなり、上記希土類元素が Y,La,Nd,Gd,Dyの中から選択されたいずれ か一つ以上であり、その合計の添加量が $0.1\sim2.5$ 原子%である配線材料であって、その後上記薄膜を熱処 理してAlと上記希土類元素の金属間化合物をマトリク ス中に析出させ、上記配線層の電気抵抗が $10\mu\Omega \cdot c$ m以下に調製されることを含む、金属配線層の形成方 法。

【請求項14】金属配線層の形成方法であって、 実質的にA1と希土類元素からなり、上記希土類元素が Pr, Sm, Ho, Erの中から選択されたいずれか一 つ以上であり、その合計の添加量が0.5~2.0原子 %である材料からなる薄膜を基板上に形成し、その後、 250~450℃で上記薄膜を熱処理することを含む、 金属配線層の形成方法。

【請求項15】金属配線層の形成方法であって、 実質的にA1と希土類元素からなり、上記希土類元素が Pr, Sm, Ho, Erの中から選択されたいずれかー つ以上であり、その合計の添加量が0.5~2.0原子 %である材料からなる薄膜を基板上に形成し、その後、 上記薄膜を熱処理してA1と上記希土類元素の金属間化 合物をマトリクス中に析出させ、上記配線層の電気抵抗 が10μΩ・cm以下に調製されることを含む、金属配 線層の形成方法。

【請求項16】金属配線層の形成方法であって、

実質的にA1と希土類元素からなり、上記希土類元素がY, La, Nd, Gd, Dy の中から選択されたいずれか一つ以上であり、その合計の添加量が2.  $5\sim3$ . 0 原子%である配線材料であって、 $250\sim450$ ℃で上記薄膜を熱処理することを含む、金属配線層の形成方法。

【請求項17】金属配線層の形成方法であって、実質的にA1と希土類元素からなり、上記希土類元素がY, La, Nd, Gd, Dyの中から選択されたいずれか一つ以上であり、その合計の添加量が2.5~3.0原子%である配線材料であって、その後上記薄膜を熱処理してA1と上記希土類元素の金属間化合物をマトリクス中に析出させ、上記配線層の電気抵抗が $10\mu\Omega$ ・cm以下に調製されることを含む、金属配線層の形成方法

【請求項18】金属配線層の形成方法であって、 実質的にA1と希土類元素からなり、上記希土類元素が Pr, Sm, Ho, Erの中から選択されたいずれかー つ以上であり、その合計の添加量が2.0~3.0原子 %である材料からなる薄膜を基板上に形成し、その後、 250~450℃で上記薄膜を熱処理することを含む、 金属配線層の形成方法。

【請求項19】金属配線層の形成方法であって、 実質的にA1と希土類元素からなり、上記希土類元素が Pr, Sm, Ho, Erの中から選択されたいずれかー つ以上であり、その合計の添加量が2.0~3.0原子 %である材料からなる薄膜を基板上に形成し、その後、 上記薄膜を熱処理してA1と上記希土類元素の金属間化 合物をマトリクス中に析出させ、上記配線層の電気抵抗 が10μΩ・cm以下に調製されることを含む、金属配 30 線層の形成方法。

【請求項20】金属配線層の形成方法であって、 実質的にA1と希土類元素からなり、上記希土類元素が Y, La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er の中から選択されたいずれか一つ以上であり、その合計 の添加量が0.1~3.0原子%である配線材料の配線 層を形成し、

上記配線層の一部を陽極酸化し、

その後上記薄膜を250℃~450℃で熱処理してA1 と上記希土類元素の金属間化合物をマトリクス中に析出 40 させる金属配線層の形成方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【産業上の利用分野】本発明の目的は液晶デイスプレーの電極配線材料として、高熱安定性でヒロックやピンホール等の欠陥が少なく、該陽極酸化膜の耐電圧が高い、 高耐蝕性で低抵抗の電極材料を提供することである。

#### [0002]

【従来技術】電子機器装置に用いられる低抵抗の電極配 線材料には従来Cu,A1,Mo,Ta,W等の純金属やA1-Cu,A1-Cu 50

-Si,A1-Pd等の合金材料材料が用いられている。一方最 近特に薄型ディスプレーとして注目されている液晶デイ スプレーの電極材料では、大画面による大面積配線、高 精細による高集積化配線、高温度工程によるアレー制作 等々従来材料よりも異なるより優れた特性が要求されて いる。図1に薄膜トランジスター(TFT)による液晶 ディスプレーのアレーの一画素部の概略図を示す。一つ の画素開口部1に表示電極2、ゲート線3、ゲート電極 3A、データ線4、ドレイン電極4A、ソース電極5、 TFTアクテイブ素子6が配設されている。ゲート線3 の信号によって、TFTがonになると、データ線4の 電位がソース電極5を介して接続された画素電極2に等 しくなる。その結果、画素電極2の紙面方向上部に封入 された液晶が配向し、その画素が表示状態になる。ここ で、本願発明が対象とする液晶デイスプレーのアレーの 電極配線材料は、ゲート線3、ゲート電極3A、データ 線4、ドレイン電極4A、ソース電極5を指す。

【0003】液晶デイスプレーの電極配線材料の要求特 性としてはまず電気抵抗が小さいことである。電気抵抗 が大きいと特に液晶デイスプレーの大型化に当たって、 信号の遅延、発熱等の様々な問題を生じる。液晶デイス プレーの配線材料には電気抵抗の低い純Alが用いられ てきた。純A1はエッチング特性に優れ、基板との密着 性の観点からも好適な材料である。しかし、純AIは融 点が低く、配線膜形成後のCVDプロセスにおける加熱 工程によってヒロックと呼ばれる欠陥を生じやすいとい う欠点があった。この加熱処理は通常400℃程度でな されるものであるが、この工程後に配線材料を観察する とその表面に微少な突起やピンホールなどの陥落欠陥が 観察されることがある。このような微少な突起等の欠陥 をヒロックというが、これが生じると配線材料層の平滑 性が失われ、配線材料層上に後工程による酸化膜等を形 成することができなくなるため、ヒロックの発生は液晶 デイスプレーの製造工程上極めて大きな問題となる。ヒ ロックの発生のメカニズムは確定されていないが、加熱 による薄膜と基板との線膨張係数の差によって薄膜に圧 縮方向の応力が作用すると、この圧縮応力を駆動力とし て粒界に沿ってA1原子が移動することによって発生す ると考えられている。

【0004】Cr, Ti, Ta, MoTa等の高融点材料を使用すれば粒界に沿っての原子の拡散が起こりにくいためヒロックの発生を防止できる。しかし、これらの高融点材料はおしなべて比抵抗が $50\mu\Omega \cdot cm$ 以上と高く( $Alは4\mu\Omega \cdot cm$ 程度である)、配線材料としての電気的な特性が好ましくない。特に、このような高抵抗の材料は液晶デイスプレーの大型化に沿わないものである。

【0005】そこで、A1をベースとした合金電極材料の開発が試みられてきた。古くは、A1-Cu, A1-Cu-Siなどであり、最近ではA1-Ta, A1-Z

r が報告されているが、依然として300℃以上の高温 でのヒロックの発生率、電気抵抗の両面で十分なもので はない。

【0006】また、液晶デイスプレーの断面構造を図2に示す。ガラス基板19、および、その上のアンダーコート部分30上に形成された配線材料部分20を透明電極29、アモルファスシリコン層23、ソース/ドレイン電極27から絶縁するためにゲート絶縁膜22を形成し、TFT動作時の絶縁破壊を防止する。このゲート絶縁膜22はシリコン酸化物、あるいは、シリコン窒化物から構成され、配線材料部分20上に積層される。また、アモルファスシリコン層23上にはオーミック層24及びチャネル保護膜25が形成され、さらに、ソース/ドレイン電極27との間にモリブデン層26が形成される。そして、全体を保護するために保護膜28が形成される。この保護膜28はシリコン窒化物からなる。

【0007】このように液晶デイスプレーは多層にわたる酸化物層、窒化物層からなっているが、これらを形成することは工程的にも複雑であり、また、形成された層に欠陥が含まれると絶縁破壊の原因となる。特に、配線材料部分20を絶縁するために形成するシリコン酸化物膜21はピンホールをなくすために一旦常圧CVDで酸化膜を形成した後に、さらに、減圧CVDにより酸化膜を形成するというプロセスを余儀なくされる。

【0008】この絶縁膜の形成工程の複雑さ、絶縁破壊の問題に対処するためにゲート電極に使用される電極配線材料を直接陽極酸化によって酸化し、緻密な酸化膜を形成することによって上述した絶縁膜を代替することが望ましい。この方法によれば、従来数工程で行っていた絶縁膜の形成工程を一工程で行うことができるし、陽極 30酸化法は緻密な酸化膜を得るのに適した方法だからである。配線材料として純A1を用いるとこのようなことが可能となる。純A1は陽極酸化によって非常に緻密な酸化膜を形成できる。しかし、純A1によればヒロックの発生という問題があることは述べた。

#### [0009]

【発明が解決しようとする課題】本発明の第一の目的は 電極配線材料、特に液晶デイスプレーに使用される電極 配線材料として、高熱安定性を有し、ヒロック等の欠陥 の少ない極めて電気抵抗の低い配線材料を提供すること である。また、本願発明の第二の目的は高熱安定性、ヒ ロック等の欠陥の発生少、低電気抵抗という上記特性を 具備しつつ、かつ、陽極酸化によって容易に緻密な絶縁 膜が形成できる配線材料を提供することである。

#### [0010]

【課題を解決するための手段】本願発明の第一の目的は、その合計の添加量が0.1~3.0原子%であるY,La,Nd,Gd,Dyの中から選択されたいずれか一つ以上の希土類元素が添加されたAlからなる配線材料であって爾後の熱処理によってAlと上記希土類元

素の金属間化合物をマトリクス中に析出させたものによって達成できる。

【0011】また、本願発明の第一の目的はその合計の添加量が $0.5\sim3.0$ 原子%であるPr, Sm, H o, Er o中から選択されたいずれか一つ以上の希土類元素が添加されたA1 からなる配線材料であって爾後の熱処理によってA1 と上記希土類元素の金属間化合物をマトリクス中に析出させたものによって達成できる。これらの場合の熱処理の温度はいずれも $250\sim450$  C の範囲が望ましく、得られる配線材料の電気抵抗は10  $\mu\Omega$  · c m以下、好適な実施例では $5\mu\Omega$  · c m程度である。なお、金属精練上不可避的な不純物の混入は本願発明の権利範囲の射程外に出るものではない。

【0012】また、本願発明の第二の目的は実質的にAlと希土類元素からなり、上記希土類元素がY,La,Pr,Nd,Sm,Gd,Dy,Ho,Erの中から選択されたいずれか一つ以上であり、その合計の添加量が $0.1\sim3.0$ 原子%である配線材料の一部に陽極酸化を施した金属配線層によって達成できる。この金属配線層は爾後の熱処理によってAlと上記希土類元素の金属間化合物をマトリクス中に析出させることによって、その電気抵抗を $10\mu\Omega\cdot c$ m以下に調製することが必要である。また、陽極酸化を施すことによって形成された陽極酸化膜の厚さは $100nm\sim400nm$ であることが望ましい。

#### [0013]

【発明の実施の態様】本願発明ではA1をベースとしてそれに添加元素を加えて上記特性を満たすものである。一般的にはA1に添加元素を加えると電気抵抗は著しい増大を示す。特に添加元素がA1地に固溶している場合はこの傾向が大きい。従って、微量の添加で耐熱性を改善しヒロック等の欠陥を防止できる元素を探求するとともに、固溶状態にある溶質添加元素を熱処理によってA1の金属間化合物の形で析出させ電気抵抗の低減を試みた。

【0014】具体的な添加元素としてはY, La, Pr, Nd, Gd, Dy, Ho, Er等の希土類金属元素が好適であることが判明した。これらの金属元素のうちの少なくとも一種類を0.1~3.0原子%添加し、その後、250~450℃の範囲で熱処理を行うこととはって溶質原子をAlとの金属間化合物として析出させる。それにより、ヒロック・ピンホール等の欠陥の少よい、電気抵抗の小さい極めて優れた液晶デイスプレー用の配線材料を得ることができた。なお、これらの原子の添加量としては最大3.0原子%程度までは電気抵抗の面で許容範囲にあるが、このように多めに元素を添加した場合は熱処理をより高温側に、あるいは、長時間行り理することが必須の条件であるが、それはマトリクス中に固溶している希土類元素原子をAlとの金属間化合物の

A

形でマトリクス中に析出させ、マトリクス中の固溶原子 濃度を減少させることによって電気抵抗を低減するとともに、析出した金属間化合物が高温における原子の移動を拘束しヒロック等欠陥の発生を阻止するためである。従って、熱処理の温度はあくまでも目安の条件に過ぎず、マトリクス中に金属間化合物が析出することが重要である。従って、熱処理の温度としては上述した温度よりも高い500℃くらいまでは所期の目的を達成することができるが、それ以上の温度になると粒子の粗大化が起こったり、配線材料中に過度の熱応力が発生したり、かえってヒロック等の欠陥が発生しやすくなるので望ましくない。

【0015】より適正な原子の添加量は元素によって少し異なる。例えば、上記の元素のうちLa,Nd,Gd,Dyについては $0.5\sim1.0$ 原子%で最も電気抵抗と耐熱性とのバランスのよい配線材料が得られた。一方、Pr,Sm,Ho,Erについては $0.5\sim2.0$ 原子%で最もバランスのよい配線材料を得ることができる。この結果、得られた配線材料は350  $\mathbb C$ 以上の高温でヒロック等の欠陥の発生がほとんどなく、また、電気抵抗は $4\sim6$   $\mu$   $\Omega$  · c m であり、純Alと同等からその2倍程度に抑えることができる。電気抵抗に関していえば、従来知られてきた配線材料は最も優れたものでも8  $\mu$   $\Omega$  · c m 程度であり、純A1の3倍近いものであったから(A1-Ta系)、本願発明は従来公知の材料に比べて極めて特性の良好なものであることが一目瞭然である。

【0016】また、本願発明の実施の態様によれば配線材料層に陽極酸化を施すことによって耐電圧の高い、極めて優れた絶縁特性を持つ配線層を形成することが可能 30である。この実施の態様のために添加すべき元素はY, La, Pr, Nd, Gd, Dyである。これらの元素を0.5~3.0原子%添加し、その表面に陽極酸化を施し絶縁層を形成した後に、300~450℃の温度で熱処理を行い、金属管化合物を析出させることによって所期の目的を達成可能である。このときの絶縁膜の耐電圧は純A1における耐電圧である7.5MV/cm以上であり、欠陥が極めて少ない良好な絶縁膜であることが判明した。

【0017】かかる陽極酸化によるA1-希土類系の配線層を用いた液晶デイスプレーTFTアレイは電極配線幅を $5\mu$  m以下とすることが可能であり、60%以上の画面開口度を得ることができる。また、信号遅延を最小限にでき、高精細、大画面化に適した優れた性質を有している。ここで、陽極酸化膜の厚さは少なくとも100

nm以上であることが望ましい。耐電圧は膜厚が厚いほど良好になるためである。しかし、膜厚の増大に伴って内部応力も増大し、絶縁破壊の原因になるので、400 nm以下にする必要がある。

#### 【実施例】

【0018】本願発明を具体的な薄膜の形成プロセスとともに以下に実施例として述べる。

#### 【0019】実施例1

AlにY, La, Nd, GdあるいはDyのGd少なく とも1元素を所定の膜組成になるように混合した合金や A1板の上に上記元素のチップを配設した複合ターゲッ トを用いることにより蒸着法やスパッタ法で厚さ約30 0 nmのAl合金薄膜を作成した。表1に作成したAl 合金薄膜の350℃、1時間真空中熱処理後の比抵抗と ヒロック発生個数の有無を示す。表には比較のためA1 単体元素薄膜およびA1に上記希土類元素を3.0原子 %よりも多く、または、0.1原子%よりも少なく添加 した代表的なA1合金薄膜の結果も示してある。本発明 の代表的なAlY、AlLa、AlNd合金膜の350℃、真空中 等温熱処理での比抵抗の変化を図2に、また本発明のAl Gd,A1Dy,A1Nd合金を各温度30分間等時焼鈍熱処理した 時の比抵抗の変化を図3に示す。両図においてもっとも 上に示されている曲線がAl99 Nd1、以下順にAl99 La1、Al99 Y1であり、また、最も下に示した曲線が 比較のための純Alの薄膜の結果である。

【0020】表1と図2、3から明らかなように本発明 のAl希土類合金薄膜は高い熱安定性と欠陥の極めて少 ない高信頼性で抵抗が極めて低い液晶デイスプレーTF T電極配線材料として最適な合金であることが分かる。 表から明らかな如く、添加量が3.0原子%以下、特に 1. 4原子%以下で、欠陥が少なくより電気抵抗が低い 優れた電極材料が得られることが分かる。しかし添加量 が0. 1原子%より少なくなるとヒロックやピンホール 等の欠陥発生が極端に多くなる傾向を示し、3.0原子 %よりも多くなると、電気抵抗が極端に大きくなる傾向 を示す。また、図2に示すように熱処理時間は20分以 上であれば大きな変化はない。これは、最初の何分かで 必要なAlと希土類元素の金属間化合物の析出が完了 し、その後はその温度での平衡状態に達するためと考え られる。また、図3に示すように、30分間焼鈍時の温 度による影響は大きい。電気抵抗は250℃以上の熱処 理によって低下が見られ、特に300℃以上になると顕 著な抵抗の低下が観察される。

#### [0021]

#### 【表1】

		V 1	
	合金組成	比抵抗(μΩcm)	ヒロック発生数
実施例	A199.5GdO.5	5.0	なし
実施例	A199.5Dy0.5	5.5	なし
実施例	A199Gd1	5.4	なし
実施例	A199Dy1	5.0	なし

実施例	A199Y1	4.6	なし
実施例	A199.2Y0.8	5.8	なし
実施例	A199La1	5.7	なし
実施例	A199.2La0.8	5.0	なし
実施例	A199Nd1	5.2	なし
実施例	A199.2Nd0.8	5.0	なし
実施例	A197.7Y2.3	6.7	なし
実施例	A197.9Nd2.1	6.8	なし
実施例	A197.6Dy2.4	6.6	なし
実施例	A197Nd3	6.2	なし
実施例	A197.2La2.8	6.5	なし
実施例	A197.5Y2.5	4.8	なし
比較例	A1	3.6	多数
比較例	A199.95Gd0.05	4.5	多数
比較例	A199.93Dy0.07	4.4	多数
比較例	A199.92Y0.08	4.5	多数
比較例	A196.5Y3.5	7.5	なし
比較例	A196.5Nd3.5	7.5	なし
比較例	A196.5La3.5	7.4	なし

【0022】なお、A197Nd3,A197.2La2.8,A197.5Y2.5と 20 いった実施例については先の出願(特願平7-48896号)においては比抵抗の高さゆえに比較例であったが、その後の検討により熱処理条件を調整すれば十分に低い比抵抗値を有することが判明した。

【0023】次に、A199 Y1、A199 Gd1の組成のものについて熱処理前後のX線回折による分析結果をそれぞれ図4、5に示す。熱処理によって熱処理前には存在しなかったピーク(□印)が出現しておりA1とYまたはGdの金属間化合物の析出をしめすものと思われる。金属間化合物の析出は300℃乃至350℃から顕著になりはじめる。そして、図3に示したように、この温度領域において電気抵抗の低下も顕著になる。このように、本願発明に従って調製された配線材料は金属間化合物の析出が一つの要因となって特性の向上に寄与していることがわかる。どのような元素を添加しても金属間化合物が析出するとヒロック改善の効果があることは知られている。しかし、従来知られているいずれの添加元素も希土類金属元素を添加した場合ほどはヒロックの発生率を劇的に改善するものではない。この点で、ヒロック

の防止の機構については金属間化合物の析出のみならず、希土類金属元素固有の性質に基づく何らかの機構が 働いているものと考えられる。

#### 【0024】実施例2

A1にPr, Sm, Er, Hoの希土類元素群から選択した1元素を所定の膜組成になるように混合した合金ターゲットを用いることによりスパッタ法で厚さ約300nmのA1合金薄膜を作成した。表2に作成したA1合金薄膜の350℃、1時間真空中熱処理後の比抵抗とヒロック発生個数の有無を示す。表には比較のためA1単体元素薄膜およびA1に上記希土類元素を3.0原子%よりも多く、または、0.5原子%よりも少なく添加した代表的なA1合金薄膜の結果も示してある。図6には本発明の代表的なA1Sm、A1Ho, A1Pr, A1Er合金薄膜の各温度、真空中熱処理での比抵抗の変化を示す。図6において、一番上の曲線はA199Sm1以下順に、A199Pr1、A199Ho1を表し、一番下の曲線がA199Er1を表す。

#### [0025]

#### 【表2】

	合金組成	比抵抗(μΩcm)	ヒロック発生数
実施例	A198.5Ho1.5	5.6	なし
実施例	A198Pr2	6.2	なし
実施例	A199.2Pr0.8	5.3	なし
実施例	A198Er2	5.7	なし
実施例	A199Er1	4.3	なし
実施例	A199.2Ho0.5	5.4	僅少
実施例	A199.5SmO.5	5.9	僅少
実施例	A197Sm3	4.8	なし
実施例	A197.4Ho2.6	5.2	なし
実施例	A197Er3	6.0	なし

【0026】なお、A197Sm3,A197.4Ho2.6,A197Er3といった組成のものも先の出願後の検討によって熱処理条件によっては十分に低い比抵抗値を得ることが可能であることが判明した。

【0027】表2から明らかなように本発明のA1希土類合金薄膜は高い熱安定性と欠陥の極めて少ない抵抗が極めて低い液晶ディスプレーTFT電極配線材料として最適な合金であることが分かる。表2から明らかなように、添加量が2原子%以下で、欠陥の少ない電気抵抗の小さい優れた電極材料が得られることが分かる。しかし添加量が0.5原子%より少なくなるとヒロックやピンホール等の欠陥発生が多くなる傾向を示し、3.0原子%よりも多くなると、電気抵抗が極端に大きくなる傾向を示す。熱処理温度の影響については実施例1のものとほぼ同様の傾向を示す。つまり、250℃以上から電気抵抗が低下しはじめ、300℃以上の温度での熱処理が最適である。

【0028】ヒロックの低下は金属間化合物の析出というミクロ的な内部変化が寄与していることは疑いがない。そして、どのような元素を添加しても金属間化合物が析出するとヒロック改善の傾向があることは知られている。しかし、従来知られているいずれの添加元素も希土類金属元素ほどはヒロックの発生率を劇的に改善するものではない。この点で、ヒロックの防止の機構については金属間化合物の析出のみならず、希土類金属元素固有の性質に基づく何らかの機構が働いているものと考えられる。また、本願発明に係わる組成の合金に、例えばCr, Ti, Mo, W, Si, Cuなどの従来同種の配

線材料で検討されてきた元素をその電気的特性、ヒロックの発生率に影響しない程度に添加することも本願発明の目的を達成する上で有効と思われる。これらの元素はその添加量が合計で0.1%を越えない時は本願発明の目的を達成可能である。

12

#### 【0029】実施例3

A1にY. La, Pr, Nd, Gd, Dyの少なくとも一元素を所定の膜組成にすべく添加したA1合金薄膜(約400nm厚さ)をガラス基板上に形成した。このときの形成方法としては所定の膜組成の合金やA1板の上に上記元素のチップを配設した複合ターゲットを用い、蒸着法やスパッタ法より行う。ガラス基板は7059ガラスでできており、130mm四方の面積を有する。

【0030】次に、作成した膜を3.68重量%酒石酸とエチレングリコールを1:1に混合した溶液中で、液温5℃、電圧150V、電流密度1m(\*\*??)/cm2の条件で、上記膜の表面を陽極酸化した。この陽極酸化膜の厚さは概略200nmであった。

【0031】表3に作成したAl合金薄膜(約200nm厚さ)/Al合金陽極酸化膜(約200nm厚さ)の二層膜の350℃x1時間真空中熱処理後の比抵抗と陽極酸化膜の耐電圧及び熱処理後のヒロック発生状況を示す。表には比較のためAl単体元素薄膜(膜厚200nm)/Al陽極酸化膜(膜厚200nm)二層膜の結果をも示す。

#### 【表3】

	合金組成	比抵抗	酸化膜耐電圧	ヒロック発生数
		$(\mu \Omega c m)$	(MV/cm)	
実施例	A199.5Gd0.5	4.5	8.2	なし
実施例	A199.5Dy0.5	4.3	7.8	なし
実施例	A199.5SmO.5	4.2	7.8	なし
実施例	A199Gd1	4.8	8.5	なし
実施例	A197.5Gd2.5	5.8	8.5	なし
実施例	A199Dy1	5.0	7.8	なし
実施例	A197.5Dy2.5	5.2	7.8	なし
実施例	A199Y1	4.6	8.5	なし
実施例	A199.2Y0.8	4.3	8.5	なし
実施例	A199La1	4.7	8.5	なし
実施例	A199.2La0.8	4.5	8.5	なし
実施例	A197.5La2.5	6.0	8.5	なし
実施例	A199Nd1	4.8	8.0	なし
実施例	A199.2Nd0.8	4.6	8.0	なし

4.8

5.0

5.2

5.0

5.3

5.5

5.5

5.4

3.6

3.7

3.9

4.0

7.0

7.2

7.2

7.3

実施例 A199.2Pr0.8 実施例 A198.0Pr2.0

実施例 A198.2Sm1.8

実施例 A197.9Nd2.1

実施例 A197.5Y2.5

実施例 A197.5Er2.5

実施例 A197.5Ho2.5

比較例 A199.95GdO.05

比較例 A199.93Dy0.07

比較例 A199.92YO.08

比較例 A196.5Y3.5

比較例 A196.5La3.5

比較例 A196.5Pr3.5

比較例 A196.5Nd3.5

実施例 A197Nd3

比較例 A1

8.0	なし
8.4	なし
7.5	なし
7.4	なし
7.8	なし
8.0	なし
8.0	なし
8.0	なし
7.5	多数
7.5	多数
7.5	多数
7.6	多数
7.2	なし

比較例 A196.5Sm3.5 7.4
【0032】表3から明らかなように本願発明の二層膜は高い熱安定性と欠陥の極めて少ない高信頼性でかつ抵抗が極めて低い液晶デイスプレー用TFT電極配線材料 20として最適な材料であることがわかる。また、TFTの断面構造に本願発明による陽極酸化膜を形成したものは図2に示されるものと全く同じ断面構造を有する。しかし、従来技術では数度のCVDプロセスによらなければ耐電圧の高い絶縁酸化膜を形成できなかったのに比べ、本願発明ではゲート電極20を直接陽極酸化することによって耐電圧の高い陽極酸化膜21が形成できることが

	合金組成	膜厚
		(n m)
比較例	A199.5Dy0.5	50
実施例	A199.5DyO.5	100
実施例	A199.5Dy0.5	200
実施例	A199.5Dy0.5	360
比較例	A199.5DyO.5	500
比較例	A199.5SmO.5	50
実施例	A199.5SmO.5	100
実施例	A199.5SmO.5	360
比較例	A199.5SmO.5	500
比較例	A199Gd1	50
実施例	A199Gd1	100
実施例	A199Gd1	360
比較例	A199Gd1	500
(**は糸	色縁破壊が見られたも	の)

なお、他の元素を添加した場合でも膜厚依存性は同様である。

【0034】なお、本明細書においては説明の都合上液 晶デイスプレー内の配線として説明を行っているが、本 願発明に係わる配線材料は(1)電気抵抗が小さく、

(2) 高温によってヒロック等の欠陥が生じてはならないという同様な要求特性を有する他の用途においても使 50

特徴である。これによって、従来のTFT構造に比べて 少ない工程で絶縁酸化膜を形成することが可能となり、 また、配線膜作成は安価なAl合金ターゲットを用いる ことができるので、プロセスコストが大幅に低減でき る。

なし

なし

なし

なし

【0033】次に表3に示した合金系のうち代表的ないくつかのものについて膜厚と耐電圧の依存性を調べた。 その結果を表4に示す。

#### 【表4】

7.5

7.4

7.5

7.4

酸化膜耐電圧	ヒロック発生数
(MV/cm)	
4.5	なし
7.5	なし
7.8	なし
7.9	なし
8.2	なし**
4.9	なし
7.8	なし
7.7	なし
7.8	なし**
5.6	なし
7.7	なし
7.7	なし
7.8	なし**

用しうるものである。従って、例えば半導体のための配 線材料などにも適用可能である。

[0035]

【発明の効果】電気抵抗が $10\mu\Omega$ ・cm以下、好ましい実施例では $5\mu\Omega$ ・cm程度と極めて低く、かつ、高温においてヒロック・ピンホール等の欠陥が発生しない配線材料であって、かつ、耐電圧が高く絶縁のための酸

14

化膜の形成が容易な配線材料を得た。

#### 【図面の簡単な説明】

- 【図1】液晶デイスプレーの画素部の平面図を示す。
- 【図2】液晶デイスプレーの断面構造を示す。
- 【図3】本願発明の一つの実施例による熱処理温度が一 定の時の熱処理時間と比抵抗の依存性を示す。
- 【図4】本願発明の一つの実施例による熱処理時間が一

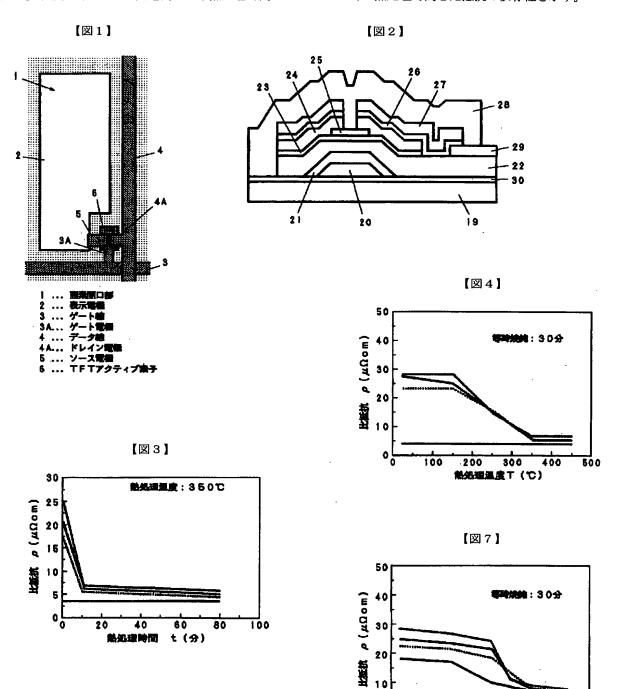
定の時の熱処理温度と比抵抗の依存性を示す。

【図5】本願発明の一つの実施例による熱処理温度と金 属間化合物の析出の関係を示すチャート図である。

16

【図6】本願発明の一つの実施例による熱処理温度と金 属間化合物の析出の関係を示すチャート図である。

【図7】本願発明の他の実施例による熱処理温度が一定 の時の熱処理時間と比抵抗の依存性を示す。



00

100

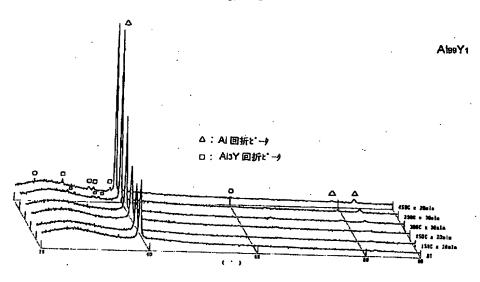
200

300

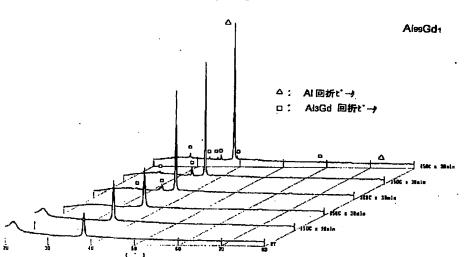
熱処理温度T(で)

400

【図5】



【図6】



# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:
☐ BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
✓ FADED TEXT OR DRAWING
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
Потивр.

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.